



本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年10月24日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-326301

[ST.10/C]:

[JP2001-326301]

出 願 人

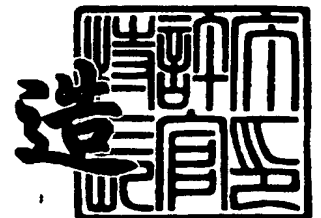
Applicant(s):

旭硝子株式会社

2002年 3月 8日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3015204

【書類名】 特許願

【整理番号】 20010548

【提出日】 平成13年10月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

 【氏名】 對馬 学

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

 【氏名】 森本 剛

【特許出願人】

 【識別番号】 000000044

 【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

 【代表者】 石津 進也

 【電話番号】 03-3218-5645

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 042619

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 二次電源

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム塩と第 4 級オニウム塩とを含む有機溶媒系電解液と、活性炭を含む正極と、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) を含む負極と、を有することを特徴とする二次電源。

【請求項 2】

前記リチウム塩が LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{Li}(\text{SO}_3\text{CF}_3)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、および $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ からなる群から選ばれる 1 種以上である請求項 1 記載の二次電源。

【請求項 3】

前記第 4 級オニウム塩が $(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)\text{N}^+$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ 、および $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}^+$ からなる群から選ばれる 1 種以上の第 4 級オニウムイオンと、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ 、および $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3^-$ からなる群から選ばれる 1 種以上の対アニオンと、を含む請求項 1 または 2 記載の二次電源。

【請求項 4】

前記電解液中の第 4 級オニウムイオン／リチウムイオンのモル比が 0.3～2 である請求項 1、2 または 3 記載の二次電源。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、容量密度が高く、大電流での充放電サイクル信頼性に優れる二次電源に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機溶媒系電解液を使用する二次電源は、大別すると、電気二重層キャパシタ、リチウムイオン二次電池、前2者以外の二次電源の3つに分けられる。

【0003】

電気二重層キャパシタは、正極、負極ともに活性炭を主体とする分極性電極を使用することに特徴がある。電気二重層キャパシタの耐電圧は、水系電解液を使用すると1.2V、有機溶媒系電解液を使用すると2.5～3.3Vである。電気二重層キャパシタの静電エネルギーは耐電圧の2乗に比例するので、耐電圧の高い有機溶媒系電解液の方が水系電解液より高エネルギーである。しかし、有機溶媒系電解液を使用した電気二重層キャパシタでもそのエネルギー密度は鉛蓄電池等の二次電池の1/10以下であり、さらなるエネルギー密度の向上が必要とされている。

【0004】

一方、リチウムイオン二次電池は、リチウム含有遷移金属酸化物を主体とする正極と、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料を主体とする負極とからなる。充電によりリチウムイオンが正極から脱離し、負極の炭素材料へ吸蔵され、逆に、放電により負極からリチウムイオンが脱離し、正極にリチウムイオンが吸蔵される。したがって、本質的には電解液中のリチウムイオンは電池の充放電に関与しない。リチウムイオン二次電池は電気二重層キャパシタに比べて高電圧で作動できかつ高容量という性質を有するが、抵抗が高く、急速充放電サイクルによる寿命が電気二重層キャパシタに比べ著しく短い問題があった。

【0005】

これに対し、正極に活性炭を用い、負極にリチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料を用いた二次電源は、従来の正極、負極ともに活性炭を用いた電気二重層キャパシタより高電圧で作動できかつ高容量にできる。また、リチウムイオン二次電池のように、正極活物質自体にリチウムイオンが吸蔵、脱離することがなく、リチウムイオンの吸蔵、脱離にともなう正極の劣化がないため充放電サイクルの信頼性に優れている。

【0006】

例えば、特開昭64-14882号公報には、活性炭を主体とする電極を正極

とし、X線回折による〔002〕面の面間隔が0.338～0.356 nmである炭素材料にあらかじめリチウムイオンを吸蔵させた電極を負極とする上限電圧3 Vの二次電源が提案されている。また、特開平8-107048号公報には、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料にあらかじめ化学的方法または電気化学的方法でリチウムイオンを吸蔵させた炭素材料を負極に用いる電池が提案されている。特開平9-55342号公報には、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料をリチウムと合金を形成しない多孔質集電体に担持させる負極を有する、上限電圧4 Vの二次電源が提案されている。

【0007】

しかし、上記二次電源であっても、充放電サイクルに伴って容量変化がみられた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、高容量密度を有し、急速充放電が可能で、充放電サイクル信頼性の高い二次電源の提供を目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、リチウム塩と第4級オニウム塩とを含む有機溶媒系電解液と、活性炭を含む正極と、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) を含む負極と、を有することを特徴とする二次電源を提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】

本明細書において、負極と集電体とを接合等により一体化させたものを負極体といい、正極と集電体とを接合等により一体化させたものを正極体という。また、本発明の二次電源（以下、本二次電源という）は、正極に活性炭を含み、負極にリチウムイオンを吸蔵、脱離しうるチタン酸リチウム（以下、単にチタン酸リチウムという）を含む。二次電池も電気二重層キャパシタも二次電源の1種であるが、本明細書では、正極に活性炭を含み、負極にチタン酸リチウムを含む特定の構成の二次電源を単に二次電源という。また、本明細書において、チタン酸リ

チウムとは $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で表される化合物のことをいう。

【0011】

本二次電源において、正極に含まれる活性炭は、比表面積が $600 \sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。活性炭の種類は、特に制限されないが、下記に挙げるような活性炭原料を炭化、賦活して使用することが好ましい。活性炭原料としては、やしがら、フェノール樹脂、石油コークス等が挙げられ、また活性炭原料の賦活方法としては水蒸気賦活法、溶融アルカリ賦活法等が挙げられる。なかでも、やしがらまたはフェノール樹脂を原料として水蒸気賦活して得られる活性炭が特に好ましい。正極の抵抗を低くするために、正極中に導電材として導電性のカーボンブラックまたは黒鉛を含ませしておくのも好ましく、導電材の量は正極中に $0.1 \sim 20$ 質量%含まれることが好ましい。

【0012】

正極体の作製方法としては、例えば活性炭粉末と導電材との混合物にバインダとしてポリテトラフルオロエチレンを混合し、混練した後シート状に成形して正極とし、これを集電体に導電性接着剤を用いて固定する方法がある。また、バインダとしてポリフッ化ビニリデン、ポリアミドイミド、ポリイミド等を溶解したワニスに活性炭粉末と導電材粉末とを分散させ、この液をドクターブレード法等によって集電体上に塗工し、乾燥して得てもよい。正極体の強度と容量等の特性とのバランスから、正極中に含まれるバインダの量は $1 \sim 20$ 質量%であると好ましい。

【0013】

本二次電源において、負極に含まれるチタン酸リチウムとしては $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ であれば特に限定されないが、例えば LiOH と TiO_2 をモル比 $4:5$ となるように混合し、その混合物を 700°C から 900°C までの温度で酸素雰囲気中 10 時間焼成して得たものが使用できる。チタン酸リチウムの比表面積が $1.0 \sim 3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であると好ましい。比表面積が $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、電極反応に寄与する有効面積が小さく、大電流による充放電に対応できないおそれがある。一方、比表面積が $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、活性表面が大きくなり、表面での有機電解液の分解によるクーロン効率の低下が起こるおそれがある。

る。

【0014】

正極と同様に、負極の内部抵抗を低くするために、負極中に導電材を含ませておくのも好ましい。導電材の量は負極中に0.1～20質量%含まれると好ましい。導電材としては、カーボンブラックや気相成長炭素繊維材料（VGCF）が挙げられる。

【0015】

負極体の作製方法としては、チタン酸リチウムと導電材とを混合し、ポリテトラフルオロエチレンをバインダとして混練してシート状に成形して負極を形成し、得られた負極を導電性接着剤を用いて集電体に接着させる方法が挙げられる。

【0016】

また、バインダとなる樹脂またはその前駆体を有機溶媒に溶解させた溶液にチタン酸リチウムと必要により用いられる導電材とを分散させ、集電体に塗工し、乾燥させて得る方法もある。このようなバインダとしては、カルボキシメチルセルロースとSBRゴムとの混合バインダ、ポリフッ化ビニリデン、ポリアミドイミドまたはポリイミドが挙げられる。これらの方法の中でも集電体に塗工する方法がより好ましい。

【0017】

本二次電源において、負極中のバインダ量としては、4～30質量%が好ましい。バインダ量が4質量%未満であると、バインダとしての効果が弱くなり、負極と集電体との剥離が多くなる。一方、バインダが30質量%より多いと、負極の容量が小さくなる。

【0018】

負極に含まれるチタン酸リチウムは、スピネル型結晶構造を有し、充放電電位は Li^+/Li 電位に対して1.5V付近にあり、一方、正極に含まれる活性炭は Li^+/Li 電位に対して4.0V～4.6Vまで分極が可能であるため、前記正極と前記負極とを組み合わせた本二次電源の上限作動電圧は2.5V～3.1Vであり、下限は1.5Vである。また、充放電の際、リチウムイオンの吸蔵・脱離による構造の変化が小さいため、チタン酸リチウムを使用すると安定で、耐

久性のよい負極が得られる。

【 0 0 1 9 】

安定したサイクル特性を得るためには、負極の作動電位を Li^+/Li 電位に対して 1.5 V 付近に維持する必要がある。なぜなら、負極が過充電された場合、電位が 1.5 V 以下に低下し、1.0 V より低い電位になると、電解液の分解を引き起し、容量の低下が起こる。負極の過充電を防ぐためには負極の容量を正極の容量より大きく設定する必要がある。具体的には負極と正極の容量比（＝負極の容量／正極の容量）を 1.05～1.8 の範囲にすることが好ましい。前記容量比が 1.05 未満であると、大電流充電時に負極内の Li イオンの拡散が電流に追いつかなくなると負極近傍の電位が低下し、電解液の分解を引き起すおそれがある。一方、前記容量比が 1.80 を超えると、二次電源全体のエネルギー密度が低下するおそれがある。質量あたりの放電容量を比較すると、チタン酸リチウムの方が活性炭より約 5 倍大きいので上記容量比となるように正極中の活性炭の量と負極中のチタン酸リチウムの量を調整すればよい。

【 0 0 2 0 】

本二次電源において、電解液はリチウム塩と第 4 級オニウム塩（以下、単にオニウム塩と略す）とを含む。なお、本明細書において、リチウム塩とはリチウムイオンと対アニオンとを含むものをいい、オニウム塩とは第 4 級オニウムイオンと対アニオンとを含むものをいう。リチウム塩を単独で含む電解液の電気伝導度は低く、大電流密度の放電において放電容量を大きくできない。一方、オニウム塩を単独で含む電解液の場合には、充放電に関与するリチウム塩が存在しないので、充放電できず二次電源として成り立たない。

【 0 0 2 1 】

リチウム塩とオニウム塩とを両方含むことにより、電解液の電気伝導度を高くでき、大電流密度放電における容量密度を大きくできる。

【 0 0 2 2 】

本二次電源において、電解液中のリチウム塩の量とオニウム塩の量には、特に制限はないが、（オニウムイオン／リチウムイオン）のモル比が 0.3～2 であると電解液の電気伝導度を高くでき、しかも内部抵抗を低くできるため好ましい。

。前記モル比が2を超えると電解液中のリチウムイオンが少なくなり、充放電容量が大きくてできないので好ましくない。一方、前記モル比が0.3未満であると、電解液の電気伝導度が高くないので好ましくない。モル比が0.5～1.5であるとさらに好ましい。

【0023】

本二次電源においてリチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、および $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ からなる群から選ばれる1種以上が好ましい。

【0024】

本二次電源においてオニウム塩の第4級オニウムイオンとしては $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{N}^+$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ 、および $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}^+$ からなる群から選ばれる1種以上が好ましい。また、第4級オニウムイオンの対アニオンとしては、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ 、および $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3^-$ からなる群から選ばれる1種以上が好ましい。オニウム塩が $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{N}^+$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ 、および $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}^+$ からなる群から選ばれる1種以上の第4級オニウムイオンと、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ 、および $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3^-$ からなる群から選ばれる1種以上の対アニオンとを含むとさらに好ましい。

【0025】

本二次電源において、有機溶媒系電解液中のリチウム塩とオニウム塩とを含む電解質全体の濃度は、リチウムイオンとオニウムイオンの合計が0.5～2.5 mol/Lが好ましい。電解質全体の濃度が0.5 mol/L未満であると電解液の電気伝導度が低く、内部抵抗も高くなるため好ましくなく、一方、電解質全体の濃度が2.5 mol/Lを超えると電解液の粘性が高くなりすぎて好ましくない。電解質全体の濃度が0.75～2.0 mol/Lであるとさらに好ましい。

【0026】

また、本二次電源における電解液の溶媒としては、プロピレンカーボネート（以下、PCと略す）、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、ジメトキシエタン等が挙げられ、これらを単独で、または2種以上の混合溶媒として使用できる。

【0027】

【実施例】

次に、例1～例3により本発明をさらに具体的に説明する。なお、例1～例3のセル作製は、すべて露点が -60°C 以下のアルゴングローブボックス中で行った。セルはアルミラミネートパックで、電極サイズは $2.5\text{ cm} \times 4.0\text{ cm}$ である。正極集電体厚みは $40\text{ }\mu\text{m}$ 、負極集電体厚みは $15\text{ }\mu\text{m}$ 、セパレータ厚みは $80\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0028】

[例1（実施例）]

LiOH と TiO_2 をモル比4：5となるように混合し、その混合物を 800°C で酸素雰囲気中10時間焼成して、比表面積 $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ のチタン酸リチウム粉末を得た。得られたチタン酸リチウム粉末と黒鉛化した気相成長炭素繊維をポリフッ化ビニリデン（PVDF）の2-メチル-N-ピロリドン溶液に分散させ、集電体に塗布し、乾燥させ、チタン酸リチウム：気相成長炭素繊維：PVDF＝70：10：20（質量比）の負極体を得た。これをさらにロールプレス機でプレスし、電極層厚さを $32\text{ }\mu\text{m}$ とし、負極体とした。

【0029】

次に、コークスを原料として溶融KOH賦活法によって得られた比表面積 $800\text{ m}^2/\text{g}$ の活性炭70質量%、導電性カーボンブラック20質量%、およびバインダとしてのポリテトラフルオロエチレン10質量%からなる混合物をエタノールを加えて混練し、圧延した後、 200°C で2時間真空乾燥して正極シートを得た。導電性接着剤を用いて集電体に接着し、 260°C で2時間真空乾燥して正極体とした。

【 0 0 3 0 】

上記で得られた正極体と負極体をポリプロピレン製のセパレータを介して対向させ、 0.75 mol/L の LiBF_4 と 0.75 mol/L の $(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)\text{NBF}_4$ を含むPC溶液に十分な時間含浸させて二次電源のラミネートパックセルを得た。この二次電源の初期容量密度(mAh/cm^3)を 2.7 V から 1.5 V までの範囲で電流 10 mA (1.0 mA/cm^2)と 200 mA (20 mA/cm^2)で測定した。その後 45°C 雰囲気において電圧範囲 2.7 V から 1.5 V までの範囲で 200 mA の充放電電流で充放電サイクル試験を行い、 500 サイクル後の容量を測定した。(初期容量密度- 500 サイクル後の容量密度)/初期容量密度で容量減少率を算出した。結果を表1に示す。

【 0 0 3 1 】

〔例2 (比較例)〕

例1において、電解液を 1.5 mol/L の LiBF_4 のみを含むPCに変更した以外は、例1と同様にした。結果を表1に示す。

【 0 0 3 2 】

〔例3 (比較例)〕

例1において、負極を正極と同じ活性炭とし、電解液を 1.5 mol/L の $(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)\text{NBF}_4$ を含むPCに変更した以外は、例1と同様にして電気二重層キャパシタを作製し、評価した。結果を表1に示す。

【 0 0 3 3 】

〔例4 (比較例)〕

例1において、負極中のチタン酸リチウムを炭素材料(大阪瓦斯社製、商品名:MCMB6-28)とし、電解液を 1.0 mol/L の LiBF_4 のみを含むエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒(体積比で $1:1$)に変更した以外は、例1と同様にした。結果を表1に示す。

【 0 0 3 4 】

【表 1】

| | 初期容量密度 | | 容量減少率 /% |
|-----|-------------|---------------|----------|
| | 1 0 m A 放電時 | 2 0 0 m A 放電時 | |
| 例 1 | 6 . 7 4 | 4 . 7 4 | 5 . 7 |
| 例 2 | 6 . 8 3 | 3 . 8 9 | 5 . 3 |
| 例 3 | 4 . 5 4 | 4 . 3 3 | 4 . 7 |
| 例 4 | 7 . 2 3 | 3 . 8 3 | 2 0 . 3 |

【0 0 3 5】

【発明の効果】

本発明によれば、容量密度が大きく、かつ急速充放電サイクル信頼性の高い二次電源を提供できる。

【0 0 3 6】

正負極ともに活性炭からなる電気二重層キャパシタと電極質量あたりの容量を比べた場合、本二次電源では、約 1 5 0 m A h / g と電気二重層キャパシタの約 3 0 m A h / g のほぼ 5 倍に相当する。また、チタン酸リチウムは充放電時の電位変化が非常に平坦であり、二次電源の容量を最大限に引出すことができるため、電気二重層キャパシタより高容量密度が得られる。

【0 0 3 7】

一方、本二次電源は、充電により電解液中のアニオンが正極の活性炭に吸着し、電解液中のリチウムイオンが負極のチタン酸リチウムへ吸蔵される。そして放電により負極からリチウムイオンが脱離し、正極ではアニオンが脱着する。すなわち、正極活性物質自体にリチウムイオンが吸蔵、脱離することがないため、リチウムイオン二次電池のように、リチウムイオンの吸蔵、脱離にともなう正極の劣化が起こらない。

【0 0 3 8】

また、本二次電源は、負極にリチウムイオンの吸蔵脱離に伴う寸法変化がほとんどないスピネル型結晶構造を有するチタン酸リチウムを採用するため、負極に炭素材料を採用した場合に比べて、寸法変化による炭素表面の被膜が破壊される

、または炭素粒子間の結合が緩むなどの不具合がなく、これらの不具合による容量の低下や内部抵抗の上昇を防ぐことができる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】容量密度が大きく、急速充放電サイクル信頼性に優れた二次電源の提供

【解決手段】リチウム塩と第4級オニウム塩とを含む有機溶媒系電解液と、活性炭を含む正極と、チタン酸リチウムを含む負極と、を有することを特徴とする二次電源。

【選択図】なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000044]

1. 変更年月日 1999年12月14日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

氏 名 旭硝子株式会社